



TITLE:

# 反強磁性体中のFe<sup>3+</sup>イオンの内部 磁場に関する研究( Dissertation\_全 文)

AUTHOR(S):

高野, 幹夫

---

CITATION:

高野, 幹夫. 反強磁性体中のFe<sup>3+</sup>イオンの内部磁場に関する研究. 京都大学, 1973, 理学博士

ISSUE DATE:

1973-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k1344>

RIGHT:



# 学位申請論文



高野 幹夫



# 論文目録

## 主論文

反強磁性体中の $\text{Fe}^{3+}$ イオンの内部磁場  
に関する研究

## 公表の方法、時期

1部 On the Spin Arrangement in "Kagome" Lattice in  
Antiferromagnetic  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

反強磁性体 $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ のカゴメ格子に  
おけるスピン配列について

J. Phys. Soc. Japan vol. 30, no. 4, p. 1049.  
(1971年4月) 掲載

新庄輝也 高田利夫 と共著

2部 A Mössbauer Study of Magnetic Hyperfine Fields  
in  $\text{Fe}^{3+}$ -Antiferromagnetic Oxides

反強磁性酸化物中の $\text{Fe}^{3+}$ の内部磁場の  
Mössbauer 効果による研究

J. Phys. Soc. Japan vol. 35, no. ,  
(1973年 ) 掲載予定

新庄輝也 木山雅雄 高田利夫 と共著

部 Mössbauer Study on the Magnetism of Trinuclear  
Complex Salts

三核錯塩の磁性の Mössbauer 効果による  
研究

J. Phys. Soc. Japan vol. 33, no. 5, p. 1312.  
(1972 年 11 月) 掲載

# 論文題目

反強磁性体中の $\text{Fe}^{3+}$ の内部磁場  
に関する研究

高野幹夫

## 謝辞

本論文に記した実験は 磁性体部門の  
高田利夫教授、坂東尚周助教授、木山雅雄先  
生 新庄輝也博士の長年にわたる御指導と御  
援助の下になされた。深く感謝の念を捧げ  
る。

## 第1章 緒言

著者は 化学研究所磁性体部門において Mössbauer効果を用いた鉄化合物の磁性の研究を行った。研究の対象としたものは その殆どが、酸素イオンの八面体に囲まれた三価のFeイオンを含む反強磁性体であったので、ここでは 「反強磁性体中の $\text{Fe}^{3+}$ イオンの内部磁場に関する Mössbauer効果による研究」という線に沿って それらをまとめてみる。

酸素イオン八面体中の $\text{Fe}^{3+}$ の電子状態は謂ゆる ${}^6\text{S}_{5/2}$ である。励起状態は 温度にして数万度以上にも離れており、通常の実験温度範囲では問題にしないでよい。回りの陰イオンの配置の正八面体からの小さなずれは、六重に縮退したスピン状態の小さな( $\leq 1\text{ K}$ )分裂を引起こすのみである。しかも  $\text{Fe}^{3+}$ イオン間 或いは $\text{Fe}^{3+}$ と他の3d-遷移金属磁性イオンの間には 陰イオンを通じて非常に強い磁気交換相互作用が働くので  $\text{Fe}^{3+}$ を単純に異方性のない磁気双極子として扱ってよい

場合が多い。

電子物性の研究手段としての Mössbauer 効果は NMR と同様 核と電子系の相互作用 (hyperfine interaction) を核を通して知るものであり、磁性の研究には 電子磁気モーメントと核磁気モーメントの相互作用 (magnetic hyperfine interaction) が特に重要である。内部磁場とは その相互作用を核の側から見て、核に磁場が働くとしたときの磁場をいうのである。結晶中での Fe の非常に広い濃度範囲で内部磁場を簡便に測定出来ることは、Mössbauer 効果の一つの大きな特徴である。

第二章では 反強磁性体  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場と結晶軸の方位関係を調べ スピン構造を決定した結果を述べ 第三章では 反強磁性体中の  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場が孤立イオンのそれに比してかなり小さいと予想される例があることに注目し、直接の比較を試みた結果を記す。第四章では、三個の  $\text{Fe}^{3+}$  或いは二個の  $\text{Cr}^{3+}$  と一個の  $\text{Fe}^{3+}$  が三角形状



の磁気クラスターを組んだときの  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場の値を用いて、クラスター内の磁気相互作用に対する考察をした。

## 第2章 カゴメ格子をもつ $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ のスピン構造 <sup>1)</sup>

反強磁性体  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  のスピン構造を決定するために Mössbauer効果を用いた結果を報告する。

結晶構造は 同形の  $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  について特に詳しく調べられている。<sup>2)</sup> 特徴は、 $\text{Fe}^{3+}$  がカゴメ格子と呼ばれる特殊な形の二次元格子を組んでいることである(図1)。格子を形成する  $\text{Fe}^{3+}$  と 回りの酸素イオンの配置をもっと詳しく表わしたものが図2(a)である。

$\text{Fe}^{3+}$  を中心に含む酸素八面体が、頂点を共有しながら連らなっている。隣接する  $\text{Fe}^{3+}$  間の磁気相互作用は反強磁性的である。 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  の結合は約  $105^\circ$  に曲がっているが、温度にして数百度の強いものである。格子間は

図2(b) に示したように、距離的にかなり離れていて、それは間にある陰イオンの大きさでは埋め尽くせない。従って 格子間の

相互作用は非常に弱く、大ざっぱに言えば、格子面内相互作用の百分の一か、それ以下の程度であろう。つまり磁気相互作用は二次元的である。

スピン構造は、磁気エネルギーを一番低くするように決まるものであるから、この化合物では、強い面内反強磁性相互作用のために面内のFeスピンの反強磁性配列を組むと思われる。しかしこのカゴメ格子は↑スピンと↓スピンを秩序だてて並べることが出来ないという特殊性をもっている。カゴメ格子上にIsingスピンを置いたときの統計的な問題は、庄司<sup>3)</sup> 加納と糸内<sup>4)</sup> によって研究されており、基底状態では全体の $\frac{1}{3}$ のスピンの方向を決めずに存在する という結論が得られている。Fe<sup>3+</sup> は ほぼ完全なHeisenberg スピンだから、上の議論は当てはまらないが とは角 通常の互に反平行のスピンの隣り合って並ぶような構造ではなく、もっと変ったものであろう。

Mössbauer 効果から スピン構造を決める方法は 単結晶を用いて 結晶面 (スピン軸) と γ 線の相対的な方位による吸収線の強度比の変化を調べる方法と 結晶軸と電場勾配軸の方位関係を予め知ることが出来る場合は、磁気秩序状態にあるときのスペクトルから、スピン軸と電場勾配軸の関係を決めることにより スピン軸と結晶軸の方位関係を知る方法がある。  $\text{KFe}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  は現在のところ、粉末でしか得られないので、後の方法をとった。  $\text{Fe}^{3+}$  の核の感じる電場勾配は 回りの他のイオンの配置の対称性が低いことによるものと、  $\text{Fe}^{3+}$  自身の電子状態の低対称性によるものが合わさったものであるが 結晶転移でもない限り、温度変化はあるとしても極く小さいものである。従って、磁気秩序状態のスペクトルの解析に、常磁性状態の四重極分裂のデータを用いてもよい。



## 。実験結果

### i) 合成

$K_2SO_4$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  をそれぞれ 0.72 モル含む水溶液 3 l を準備した。それを  $70^\circ C$  に加熱しながら、空気を吹込んで  $Fe^{2+}$  を酸化した。反応の初期には  $\alpha-FeOOH$  の沈澱も生ずるので、20 時間経過したところで沈澱をろ過して除き、ろ液をさらに 24 時間反応させて、純粋な  $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$  を得た。<sup>5)</sup>

同定は粉末 X 線回折によった。

### ii) 帯磁率

帯磁率は、8.2 kOe の磁場中で Faraday 法により 1.8 K から 400 K の範囲で測定した。図 3 にその結果を示した。約 60 K に温度幅の広い peak がある。高温部では、Curie-Weiss の法則が成立ち、 $Fe^{3+}$  一個当りの有効 Bohr magneton 数は  $6.0 \pm 0.2$  で、 $6S_{1/2}$  状態に対する計算値  $5.92 \mu_B$  と一致する。Weiss 定数

は、 $-600 \pm 100$  K であった。4.2 K, 77 K, 300 K の各温度では 帯磁率の磁場依存性は 12 kOe までの測定範囲ではなかった。

### iii) Mössbauer 効果

Mössbauer スペクトルは図4に示した。

300 K では、isomer shift は  $0.43$  mm/sec ( $Fe$  に対して)、四重極分裂  $\Delta E$  は  $1.15$  mm/sec であった。

四重極分裂は  $Fe^{3+}$  としてはかなり大きい値である。約 60 K 近くから下の温度では スペクトルに磁気分裂が現われた。0 K に外

挿した内部磁場の大きさは 490 kOe であった。

帯磁率と Mössbauer 効果の結果から、 $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$  は、約 60 K を Neel 点とする 反強磁性体であることがわかった。

### ○ 実験結果についての議論

4.2 K の Mössbauer スペクトルは、吸収線が充分鋭く 位置を決定する パラメーター などの  $Fe$  に対して も 等しいことを示している

。パラメーターのうち、今特に問題であるのは、内部磁場の方向（つまりスピンの軸）と電場勾配の主軸の方位関係である。図2(a)に示してあるように、 $\text{Fe}^{3+}$ は正三角形を組んでおり、その中心を通って面に垂直な三回対称軸が存在する。従って、各 $\text{Fe}$ イオンの核の位置の電場勾配の主軸も、その対称軸の回りに対称的であるはずである。だからスピンの軸も同様の対称性をもたないと、内部磁場と電場勾配軸の関係に二三種類のものが出来ることになる。

スピン構造は面内のエネルギーを最低にするようなものから先を考えるのが順当である。図2(a)のように、単位格子中の $\text{Fe}$ に番号を付けて  $\delta_i$  を  $i$  番目の  $\text{Fe}$  のスピンベクトルとする。隣接イオン間の相互作用  $J$  のみを考慮すると、面内のエネルギーは次の様に表わせる。

$$E = \sum_n J [(\delta_1 \delta_2 + \delta_2 \delta_3 + \delta_3 \delta_1) + (\delta_3 \delta_4 + \delta_4 \delta_5 + \delta_5 \delta_3)] n$$

ここで、 $n$  は  $n$  番目の単位格子を表わす。

$S_1^2 = S_2^2 = \dots = S(S+1)$  という関係を用いると  
上式は

$$E = \sum_n \left( \frac{J}{2} \right) [ (S_1 + S_2 + S_3)^2 + (S_3 + S_4 + S_5)^2 - 6S(S+1) ] n$$

となる。  $E$  の最小値をとるのは 明らかに、  
どの単位格子に対しても  $S_1 + S_2 + S_3 = S_3 + S_4 + S_5$   
 $= 0$  が成立するとき、つまり、正三角形を構成  
している三個の Fe のスピンのやはり 正三角  
形配列をなすときである。

4.2.4 で得たスペクトルの解析に移る。

Fe の位置の点対称性は  $2/m$  であるから、電  
場勾配の三本の主軸のうち 一本は二回回転  
軸に一致し 残りの二本はそれに垂直な鏡映  
面上にある。 電場勾配軸と結晶軸との方位  
関係は、図 5 の中に示した角度  $\theta$  によって完  
全に決まる。  $(x, y, z)$  で主軸を表わす。  $x$   
軸を二回回転軸と一致するとし、  $y, z$  軸は鏡  
映面上に置く。  $z'$  軸は  $z$  軸に平行、  $y'$  軸は  
 $x, z'$  両軸に垂直であるとする。 電場勾配の  
テンソルの  $y, z$  成分は次の様に表わせる。

$$V_{yz} = \sum_{con} 3Ze (y' \cos \theta - z' \sin \theta) (z' \cos \theta + y' \sin \theta) / r^5$$



ここで、和は、ある注目する $Fe$ の回りを囲む他のイオンについてとる。又は各イオンの価数である。単純な点電荷モデルである。

半径 $15A$ の球内にある1600個のイオンについて計算をした。 $V_{yz}=0$ とする角度 $\theta$ を決めた。結果は、 $\theta = 50.7^\circ$   $V_{xx} = 0.72 \times 10^{14} esu$ .  
 $V_{yy} = 0.86 \times 10^{14} esu$   $V_{zz} = -1.60 \times 10^{14} esu$  であつた。  
 これらの値を用いて観測される可き四重極分裂  $\Delta E = (1/2) e V_{zz} Q (1-\eta)(1+\eta^2/3)^{1/2}$  を計算すると、 $1.0 mm/sec$  であり、実測値  $1.15 mm/sec$  に近い。但し、 $\eta$  (Sternheimer antishielding factor),  $Q$  (核四重極モーメント),  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  は、

それぞれ、 $-9$ ,  $0.2 \text{ barn}$   $0.1$  とした。この計算は、モデルが非常に単純なものであるから余りあてにはできない。しかし、これから先の議論には、数値は本質的な役割を果たすものではない。スペクトルの吸収線の位置と相対強度から電場勾配軸と内部磁場の方位関係を求めたところ、一番大きい主値をもつ主軸( $z$ 軸)と磁場は、 $55 \sim 60^\circ$ の角度

をなすことがわかった。　　これは　スペクトル  
 の解析から　やはり　小さい値 ( $0.1 \sim 0.2$ ) をもち、  
 磁場と  $x, y$  軸の角度は　大して重要でない  
 パラメーターになつてゐるため、求めること  
 ができなかった。　つまり、 $z$  軸と  $55 \sim 60^\circ$   
 の角度をなす円錐上のどこに磁場があるのか  
 は、明らかでない。　　 $i$  番目のイオンの  $z$  軸  
 方向の単位ベクトルを  $\delta_i$  とすると、この結果  
 は　　 $|\delta_1 \delta_1|/s = |\delta_2 \delta_2|/s = |\delta_3 \delta_3|/s = \cos(55 \sim 60^\circ)$   
 と表わせる。　これと、 $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$  を共に  
 満たす解が、求めるスピン軸である。　最も  
 簡単なものは　図 6 に示したように、スピン  
 が  $C$  面と円錐の交線上にあり　かつ正三角形  
 を組む、というものである。　結晶単位格子  
 と磁気単位格子は一致する。　この解が唯一  
 のものか、そうでないかは明らかでない。

エネルギー計算の際、面間の相互作用と、面  
 内の最隣接相互作用以外のものを無視した。

面間の相互作用は  $C$  軸方向に　また面内の  
 他の相互作用は  $a$  軸方向に、磁気単位格子を

伸ばす効果があるかも知れない。しかし、もし実際そうなっておれば、電場勾配とスピンの軸の間に多くの種類のものが生じるであろう。平面三角構造が最も可能性が高い。

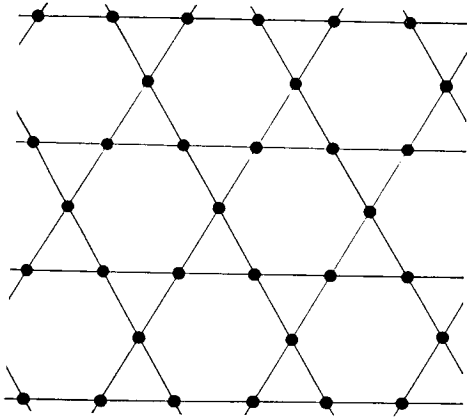


図 1 カゴメ格子。

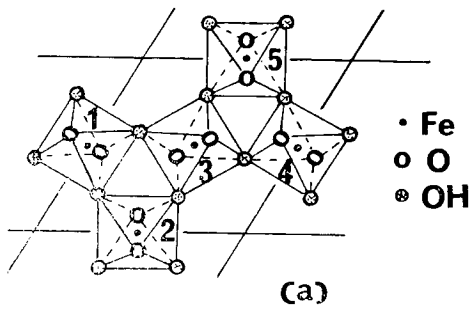


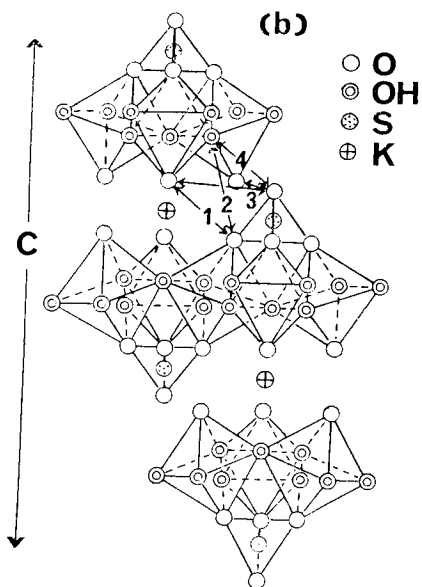
図 2 結晶構造。

空間群は  $R\bar{3}m$ 。

六方晶表示で

$$a = 7.31 \text{ \AA}$$

$$c = 17.16 \text{ \AA}$$





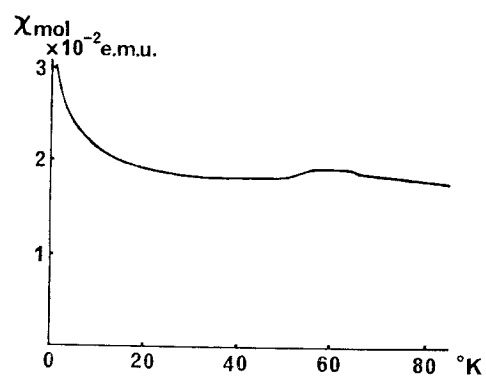


図 3 : 帯磁率の温度変化。

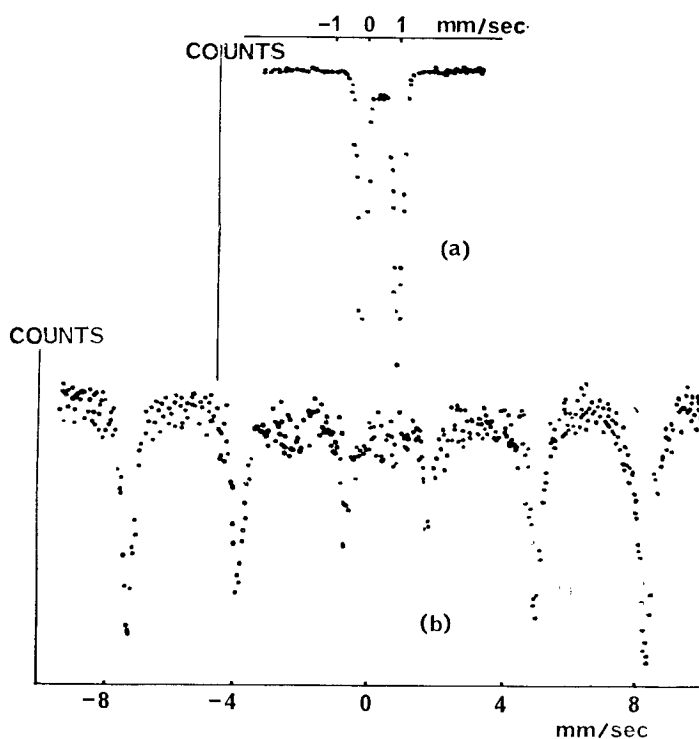


図 4 : Mössbauer  
スペクトル。

a) 300 K

b) 4.2 K

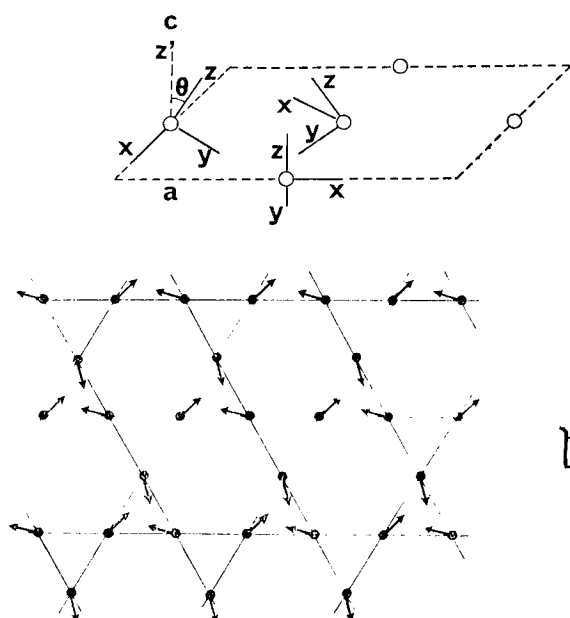


図 5 : 電場勾配の  
主軸  $x, y, z$  軸と  
結晶軸の関係

図 6 : スピン構造

### 第3章 反強磁性状態にある $\text{Fe}^{3+}$ イオンの内部磁場と 孤立した $\text{Fe}^{3+}$ イオンの内部磁場の比較

前章では スピン構造を決めるために、内部磁場と結晶軸の方位関係を問題にし、内部磁場の大きさは問題にできなかった。

$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  の 0 K に外挿した内部磁場は 490 kOe であり、 $\text{Fe}^{3+}$  の常識的な値 550 kOe よりもかなり小さい。反強磁性  $\text{Fe}^{3+}$  酸化物の内部磁場は数多くの物質について測定されてきたが、 $\text{Fe}^{3+}$  の単純で変化の乏しい電子状態にもかかわらず、おいかまちまちの値をとる。<sup>7)</sup>

酸素八面体中の  $\text{Fe}^{3+}$  に限っても、例えば、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の B-site では 560 kOe<sup>8)</sup> であるのに対し、 $\gamma\text{-FeOOH}$  では 470 kOe<sup>9,10)</sup> でしかない。

S 状態にある  $\text{Fe}^{3+}$  の magnetic hyperfine interaction は、ほぼ完全に core polarization による。<sup>11)</sup> 核は 3d スピンと同じ向きの磁場を感じる。その大きさの理論的な計算は非常に

難かしい。  $\text{Fe}^{3+}$  が 1 個当り  $5.00\mu_B$  のスピンの磁気モーメントを結晶中に持込むことは、ESR による  $g$ -値の測定 (表 I<sup>(2)</sup>) から確かであるが、その空間的な密度分布は 当然結晶によってかなり変動し、また 偏極された電子の核の位置での密度もそれに伴って変る。厳密な計算には 従って全ての電子の軌道を決定するという作業が不可欠であり、それは現在のところ不可能である。<sup>11)</sup>

しかしながら、豊富な実験結果から、ほぼ誤りのないこととして次のことが言える。core polarization は等方的であるので、Hamiltonian を

$$H = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \\ = g_N \mu_N \mathbf{I} \left( \frac{A}{g_N \mu_N} \right) \mathbf{S} = g_N \mu_N \mathbf{I} \cdot H_{li}$$

とする。但し、 $A$   $\mathbf{S}$   $\mathbf{I}$   $g_N$   $\mu_N$  はそれぞれ、core polarization hyperfine constant, d-スピン、核スピン、核の  $g$ -値、核磁子を表わす。 $H_{li}$  は、内部磁場である。 $A$  の値は、回りの陰イオンの種類、一番強く依存し、表

Iにある例では、F, O, S, Se, Teの順に共有結合性の強くなる程、 $A$ は小さくなる。次には、同じ酸素イオンに囲まれる場合でも、八面体状か四面体状かにより少々変動する。四面体状に囲まれる場合の方が $A$ が小さいのはやはり、共有結合性が強いからであると説明されてきたが、定量的なものではない。酸素八面体中の $\text{Fe}^{3+}$ に関するデータは、表Iの他にも Mössbauer 効果<sup>13)</sup> ESR ENDOR<sup>14)</sup> による測定値が幾つかの物質について発表されているが、それらを総合してみると、 $\frac{A}{g_N \mu_N}$ の値として、 $220 \sim 230 \text{ kOe/spin}$ の範囲を考慮しておけばよいことがわかる。これより先では、酸素イオンに八面体状に囲まれる $\text{Fe}^{3+}$ のみを問題とする。

さて、孤立した $\text{Fe}^{3+}$ では、 $S = 5/2$ に対する内部磁場が $550 \sim 575 \text{ kOe}$ の範囲内にあさまるのに、何故、反強磁性体中では $560 \sim 470 \text{ kOe}$ の間でまちまちなのか？。ここでは特に小さい値を示す化合物を選びだし、できるだけ



近い電子状態を再現するため、同形のAl化合物の中に impurity として入れた場合の値と比較する。磁氣的秩序状態に入ったことによる内部磁場の変化を決定するためである。

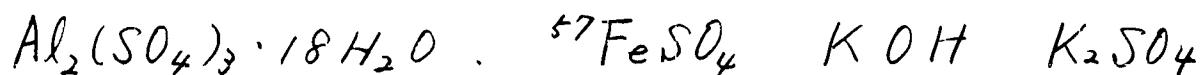
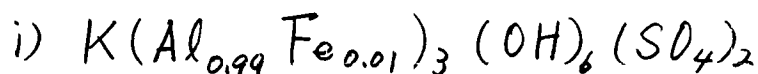
反強磁性状態における内部磁場を、孤立したイオンの値からずれさせる原因で、しかも効果の大きいものは既に幾つか知られている。反強磁性体に特有の zero point spin deviation による  $\langle S_z \rangle$  ( $z$  は磁化軸に平行) の減少、他の磁性イオンのつくる双極子磁場、supertransferred hyperfine interaction による  $A$  の値の変化の三つの効果が重要である。

zero point spin deviation<sup>(15)</sup> は理論的な計算によれば、通常の三次元磁気相互作用のある磁性体では、 $(S - \langle S_z \rangle_{T=0})/S \approx \text{数}\%$  ( $S = 5/2$ ) であるが低次元相互作用のある磁性体中ではずっと大きい。例えば、立方晶の  $\text{MnO}$  に対しては約3%であるが、正方二次元格子の  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  に対しては7.9%である。<sup>(16)</sup>

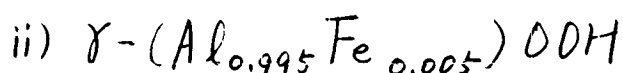
supertransferred hyperfine interaction は<sup>(17)</sup> 分子

軌道を通じてある磁性イオンの  $d$  スピン密度が隣接する他の磁性イオンの  $s$  軌道に移されそこで magnetic hyperfine interaction を引起すことを意味する。実際の計算には多くのパラメーターが含まれているため、結果をうのみにすることは出来ないが、例えば  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{180^\circ} \text{O}^{2-} \xrightarrow{180^\circ} \text{Fe}^{3+}$  の結合一本当り、 $A$  は 1% 前後増加する。<sup>18)</sup> 内部磁場は、 $(A/g_N\mu_N)\langle S_z \rangle_{T=0}$  で表わされるから zero point spin deviation は  $\langle S_z \rangle_{T=0}$  を  $S$  より小さくすることにより、内部磁場を減少させるし、supertransferred hyperfine interaction は、みかけ上  $A$  の値を大きくするから内部磁場を増加させる。<sup>17~19)</sup>

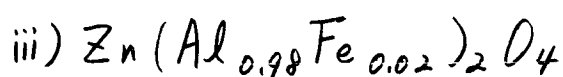
実験のために選んだ化合物は  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  と  $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  である。OK に外挿した内部磁場は、それぞれ 490 kOe、470 kOe、515 kOe である。同形の  $\text{Al(Fe)-}$  化合物は次のようにして合成した。



をモル比で 99:2:430:460 の割合で含む水溶液を  $70^\circ C$  で空気を吹込みながら、60時間反応させた。



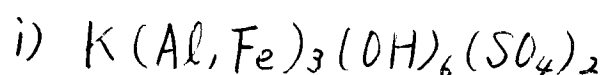
比で 99.5:0.5:360 の割合で含む水溶液を、 $200^\circ C$  で10時間、オートクレーブ中で加熱した。



$ZnO$  を少し多い目にして  $Al_2O_3$ ,  $^{57}Fe_2O_3$  と混合したものを  $1100 \sim 1200^\circ C$  で3日間焼成した。

いずれの場合も、同定は粉末X線回折によった。 $Al$ と $Fe$ の比は特に水溶液反応を用いた場合、原料中での比から求れることが

よくあるが、ここでは、Alに対してFeが充分少なければよいから問題にしない。次に、Mössbauer効果の測定結果を記す。



Al(Fe)-試料のスペクトルは図7に示してある。 $Fe^{3+}$ の位置の対称性は $2/m$ であるから、結晶場を

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

とすると、外部磁場のないときのスピン波動関数を決定するのは、 $\lambda \equiv E/D$ である。 $Fe$ の濃度が低いので、スピン緩和時間は長くなる。電子のつくる内部磁場中での、核スピンのLarmor歳差運動の周期より、緩和時間が充分長い場合は、スペクトルに磁気分裂が観測される。その場合、スペクトルは、 $\lambda$ によって形をよく変える。図7(a)のスペクトルを、Wickman<sup>(4)</sup>の計算したものと比較すると、 $0.2 > \lambda > 0$ であることがわかった。つまり、結晶場はほぼ一軸性である。

$D, E$  は極く小さいもので零磁場中でこそ問題であるが、大きい外部磁場が作用するときは、スピン状態は  $S_z$  ( $z$  は外場に平行) で記述出来るようになる。外部磁場によって、準位間のエネルギー差が広げられると、スピン緩和時間は零磁場中よりも長くなる。

図7(b)は、液体ヘリウム温度で  $50\text{ kDe}$  の外場をかけたときに得られたものである。各々異なる  $S_z$  状態に対応するスペクトルが、ボルツマン比  $\exp(-g\mu_B S_z H_{\text{ext}}/kT)$  の割合で重なっている。一番強いのは  $S_z = -5/2$  の準位のスペクトルである。そのとき、 $d$  スピンは外部磁場に反平行であるから、core polarization による内部磁場は外場に反平行である。従って、核の感じる  $H_{\text{eff}}$  (有効磁場) はその差である。

$$|H_{\text{eff}}| = |H_i| - H_{\text{ext}} \quad \begin{cases} H_i: \text{内部磁場} \\ H_{\text{ext}}: \text{外部磁場} \end{cases}$$

ところで、核のエネルギー準位の分裂を

起こすのは磁場だけでなく、結晶中のFeの位置の対称性が立方対称より低い場合は、核の四重極モーメントと電場勾配の相互作用による分裂も考慮に入れなければならない。 $\text{Fe}^{3+}$ の場合は $\text{Fe}^{2+}$ と異なり電場勾配は磁場に影響されない。用いた試料は粉末であるから、外部磁場と同じ方向に揃えられてしまった有効磁場と電場勾配の主軸の相対的な方位関係は結晶粒によってまちまちである。電子計算機を用いて磁場と電場勾配の任意の相対角度に対してスペクトルを算出し、それらを統計的な重みをつけて加え合わせる方法をとると、実験で得られるスペクトルをよく再現することが出来る。<sup>20)</sup> 図7(c)は  $S_z = -5/2$  の準位のスペクトルを再現したもので用いたパラメータは、 $H_{\text{eff}} = 520 \text{ kOe}$   $\Delta E$  (quadrupole splitting)  $= 1.2 \text{ mm/sec}$   $V_{zz}$  (major component of the electric field gradient)  $< 0$   $\eta$  (asymmetry parameter of the e.f.g.)  $= 0$  であった。この結果から、 $S_z = -5/2$  の準位のつくる内部磁

場の大きさは  $570 \pm 8 \text{ kOe}$  と結論した。

## ii) $\gamma\text{-(Al, Fe)OOH}$

$\gamma\text{-FeOOH}$  の Néel 点は、 $73 \text{ K}^{10)}$  又は  $50 \text{ K}^{9)}$  と報告されている。結晶構造は図 8 に示したとうりで Fe-O 八面体が連なって (010) 面に平行な二重層を形成している。<sup>21)</sup> 最も強い反強磁性相互作用は  $[100]$  方向に伸びている Fe-O-Fe-O-鎖に沿って働く。その他の相互作用はいずれも、約  $100^\circ$  の角度をなす Fe-O-Fe 結合によるものであるから、約  $1/10$  程度の強さでしかない。単結晶を用いた Johnson<sup>10)</sup> の Mössbauer 効果の実験によると スピン軸は  $[001]$  方向である。もっと詳しいスピン構造は未だ知られていないが、最も強い反強磁性相互作用のある  $[100]$  方向に沿って隣り合う Fe イオンが、互いに反平行のスピンを持つことは殆ど間違いない。その場合には、層間の磁気相互作用は対称性により打消し合って零となる。この化合物でも磁氣的相互作



用は二次元的であると言える。 $\gamma$ -(Al,Fe)OOH  
の Mössbauer スペクトルは図9に示した。

$S_z = -5/2$  準位の内部磁場は  $565 \pm 8 \text{ kOe}$  であ  
った。

### iii) $\text{Zn}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  は Néel 点を 約  $10 \text{ K}$  にもつ 反強磁性  
体である。 スピン構造は大変複雑で これ  
までに中性子回折や Mössbauer 効果<sup>22,23)</sup> の実験  
から幾つかのモデルが提唱されている。  $\text{Fe}^{3+}$   
の磁気モーメントは、  $0 \text{ K}$  で  $4.1 \sim 4.4 \mu_B$  であ  
ると言われている。 かなり小さい値である。  
 $\text{Zn}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$  のスペクトルは図10に示した。  
 $S_z = -5/2$  の準位の内部磁場は  $550 \pm 10 \text{ kOe}$  で  
あった。

以上の結果を表IIにまとめた。 いずれ  
の Al(Fe) 試料の  $S_z = -5/2$  状態に対応する内部  
磁場も 通常 の値  $550 \sim 575 \text{ kOe}$  の範囲に含ま  
れる。 これは、  $\text{Fe}^{3+}$  の電子状態が特別のも

のではないことを示している。反強磁性状態に入ることによる内部磁場の減少は  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  と  $\gamma\text{-FeOOH}$  で特に大きい。  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  は 14% の減少  $\gamma\text{-FeOOH}$  では 17%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  では 6% である。この原因は zero point spin deviation であるとするのが最も妥当であろう。何故ならば、双極子磁場はせいぜい 10 kOe の程度であり、小さすぎるし、supertransferred hyperfine interaction は内部磁場を大きくはするけれども、減少させることはないからである。従って、zero point spin deviation は内部磁場の減少と同程度か、或いはもっと大きいであろう。  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  の約 14%  $\gamma\text{-FeOOH}$  の約 18% という spin deviation は非常に大きいものであり、これはいずれの化合物においても磁気相互作用が二次元的であるためであろう。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  では磁気相互作用は全く三次元的である。最近接  $\text{Fe}^{3+}$  間の磁気相互作用は、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  の  $90^\circ$  の結合による極く弱い反強

磁性相互作用であって、実際のスピン構造はもっと遠い  $\text{Fe}^{3+}$  間のものまで含めた何種類かの相互作用のバランスによって決まる複雑なものである。今のところ理論はベクトルモデルでスピン構造を導くのがやっとで、量子効果をきちんと取入れた磁化の温度変化を議論する段階には到っていないが、実験から約 6% もの zero-point spin deviation が示唆された。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  に対する孤立イオンの内部磁場の値  $550 \text{ kOe}$  は、また或る別の意味で興味深い。スピネル型の構造をとる化合物は非常に多く、Feを含むものの Mössbauer 効果による研究も盛んである。例えば  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  におけるように、同じ B-site にある  $\text{Fe}^{3+}$  でもあるものは回りの A-site の位置の全てを  $\text{Fe}^{3+}$  が占め、また別の  $\text{Fe}^{3+}$  の回りの A-site は一個の  $\text{Mn}^{2+}$  と五個の  $\text{Fe}^{3+}$  によって占められる、というような不均一がある場合には、観測された内部磁場に分布のあることが多い。最近そのような

な分布を supertransferred hyperfine interaction に帰して説明しようとする試みが盛んである。van der Woude と Sawatzky<sup>24)</sup> は、回りの A-site を全て  $\text{Fe}^{3+}$  で占められている B-site にある  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの内部磁場は 535~557 kOe であるが、A-site が非磁性イオン (例えば  $\text{Zn}^{2+}$ ) に限られている場合は 485 kOe であると言っている。スピネル構造の磁性体では磁気相互作用は二次元的であり、zero point spin deviation は小さい、ということ を考慮すると 後者の値 485 kOe は孤立イオンの内部磁場に相当すると考えてもよいはずである。しかしこの値は、本実験によって直接測定された値 550 kOe よりはるかに小さいものである。この事実は、van der Woude と Sawatzky の考え方に大きな疑問を投じるものである。

結論として次の二点を挙げる。

i) 特に小さい内部磁場をもつ化合物  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$   $\gamma\text{-FeOOH}$   $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  を同形の  $\text{Al}^{3+}$  化合物中

に薄めて、それぞれの孤立  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの内部磁場の値を求めた。その結果、小さい内部磁場の原因は zero point spin deviation によるとした。

ii) 内部磁場の分布を supertransferred hyperfine interaction に帰す最近盛んな試みに対して疑問を投じた。

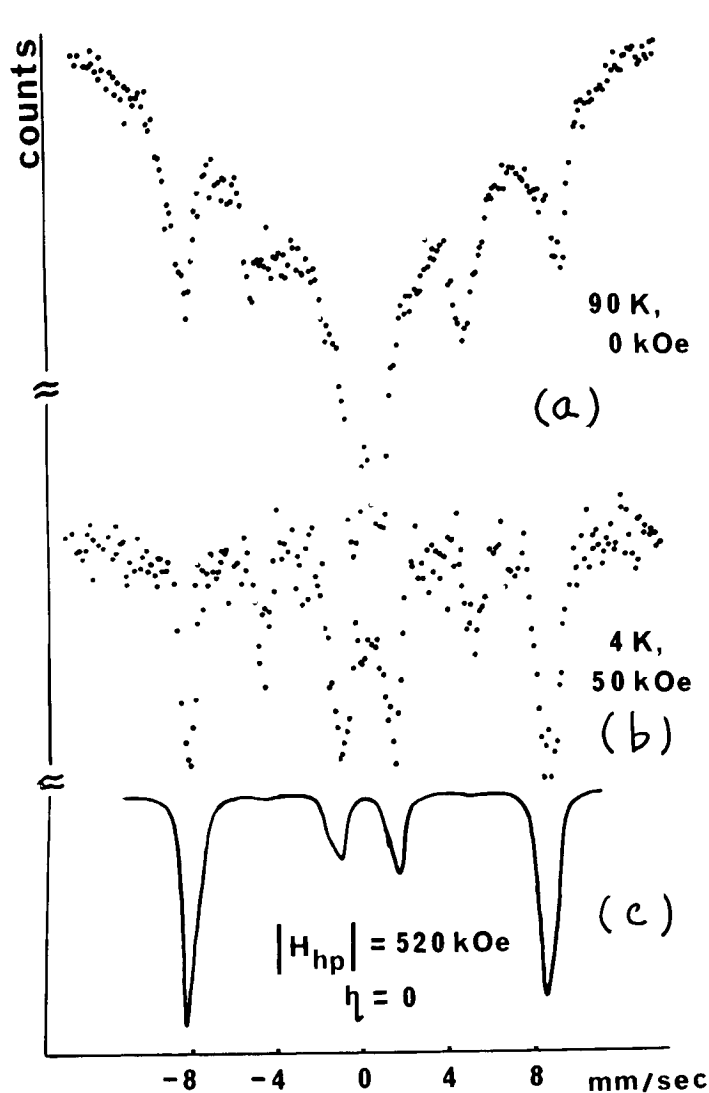


図 7  $K(Al_{0.99}Fe_{0.01})_3(OH)_6(SO_4)_2$  の Mössbauer  
 スペクトル。 点線は実験による  
 もので 実線は計算による。 外  
 部磁場の有無によらず 遅いスピ  
 ン緩和時間の効果が顕著である。  
 計算によったスペクトルは  $S_z = -\frac{5}{2}$   
 準位による スペクトルを再現する。

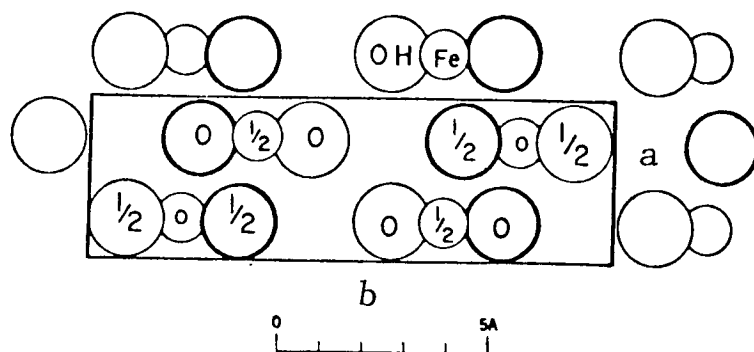


図 8 :  $\gamma$ -FeOOH の結晶構造 (Wyckoff<sup>21</sup>)。

$$a = 3.87 \text{ \AA}, \quad b = 12.4 \text{ \AA}, \quad c = 3.06 \text{ \AA}.$$

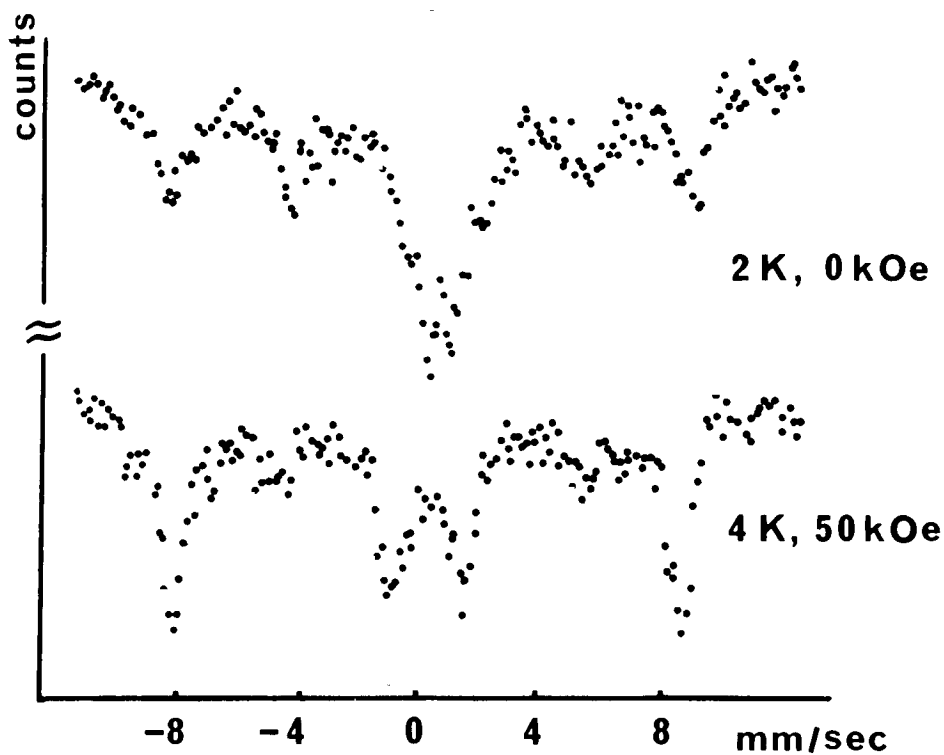


図 9 :  $\gamma$ -( $\text{Al}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$ )OOH の Mössbauer スペクトル。遅いスピンの緩和の影響が顕著である。

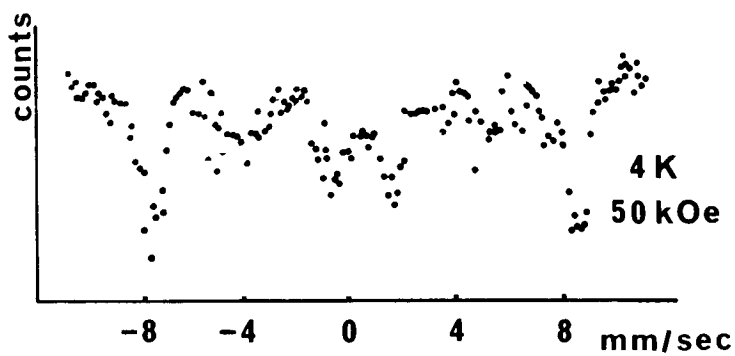


図 10 :  $\text{Zn}(\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{O}_4$  の Mössbauer スペクトル。 図 1 及び 3 と同様、遅いスピンの緩和の影響がはっきり見られる。



Representative values of  $g$ , the cubic splitting parameter  $a$  and the hyperfine parameter  $A$  for  $3d^5$ ,  $^6S$  ions. The values of  $a$ ,  $A$  are in units of  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , which can be converted into MHz by multiplying by 2.998

Ion	Host	$g$	$a$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	$A$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	Symmetry
$^{53}\text{Cr}^{3+}$	NaF	2.001(1)	2.2		octahedral
	KMgF <sub>3</sub>	2.0005(5)	4.5		octahedral
	ZnS	1.9995(5)	3.9		tetrahedral
$^{55}\text{Mn}^{2+}$	KMgF <sub>3</sub>	2.0015(5)	(+)6.5	(-)91	octahedral
	MgO	2.0014(5)	+18.6	-81.5(2)	octahedral
	CaO	2.0011(5)	(+)5.9	(-)81.640(1)	octahedral
	SrO		1	-80.9(2)	octahedral
	CdF <sub>2</sub>	2.0026(6)	4	(-)93	cube
	ZnO	2.001(1)	(+)2 to 5	(-)75	tetrahedral (distorted)
	ZnS	2.0025	(+)7.8	-64	tetrahedral
	ZnSe	2.0069(2)	19.3	-62	tetrahedral
	ZnTe	2.0105	30.0	-56	tetrahedral
	CdTe	2.0075(10)	(+)28.0	(-)57	tetrahedral
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	KMgF <sub>3</sub>	2.0031(2)	51		octahedral
	KCdF <sub>3</sub>	2.0027(2)	53		octahedral
	MgO	2.0037(7)	+205	10.059(1)	octahedral
	CaO	2.0059(6)	+65	10.05(5)	octahedral
	AlRb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2.003(2)	+†134		octahedral (distorted)
	AlK(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2.003(1)	+†127		octahedral (distorted)
	Yttrium iron garnet			10.083(10)	octahedral (distorted)
	Yttrium gallium } garnet	2.003(1) 2.0047(5)	+185 +62		octahedral (distorted) tetrahedral (distorted)
	ZnS	2.019(1)	+127	7.7	tetrahedral

† Sign corrected.

表 I :  $3d^5$  の電子配置をもつイオンの  
 $g$ -値と  $A$  (Abragam と Bleaney<sup>12)</sup>)

表 II : 内部磁場の比較

single-ion hyperfine field (kOe)		antiferromagnetic hyperfine field (kOe)	
$\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	$570 \pm 8$	490	$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$
$\gamma-(\text{Al}, \text{Fe})\text{OOH}$	$565 \pm 8$	470	$\gamma-\text{FeOOH}$
$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	$550 \pm 10$	515	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

## 第4章 スピンクラスターを組む $\text{Fe}^{3+}$ の内部磁場

第3章では、孤立した $\text{Fe}^{3+}$ と反強磁性体中の $\text{Fe}^{3+}$ の内部磁場を比較した。ここでは、磁性的にそれらの中間状態と言えるスピンクラスターの中の $\text{Fe}^{3+}$ の内部磁場について述べる。多核錯塩中には、数個の金属イオンのかたまり(cluster)が結晶構造の構成単位として存在する。そして、同じクラスター内のイオン間には磁気相互作用が強く働くけれども、異なるクラスターに属するイオン間の相互作用は無視できる場合が多い。その場合、クラスター当りの帯磁率はもはや構成イオンの帯磁率の単なる和ではなく、クラスター内に全く別の磁気モーメントが生じている、と考えなければならない。

多核といっても、含まれる磁性イオンの数が多くては実験結果の解釈がめんどうになるし、二核錯塩は反強磁性相互作用のあると

きは基底状態が非磁性になることが多いので面白くない。三核ぐらいが適当で、また化合物も豊富である。

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と、それと同形の Cr-塩は、図 11 に示したような結晶構造をとる。<sup>25,26)</sup>  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  は  $\text{O}^{2-}$  で八面体状に囲まれ一つの頂点を共有してほぼ正三角形を組む。数多くの研究者によって、帯磁率<sup>27)</sup> 比熱、<sup>28)</sup> ESR<sup>29)</sup> の測定が発表されてきた。その解釈は、Kambe<sup>30)</sup> と Abragam 達<sup>31)</sup> にならって、次のハミルトニアンを仮定して行なわれた。

$$H = J_{12} S_1 S_2 + J_{23} S_2 S_3 + J_{31} S_3 S_1 + g \mu_B H (S_1 + S_2 + S_3) \quad (4-1)$$

$\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  も  $\text{Fe}^{3+}$  も軌道角運動量をもたないので、 $J_{ij}$  は磁気交換相互作用を表わす定数、 $S_i$  は  $\text{Cr}^{3+}$  に対しては  $S_i = 3/2$   $\text{Fe}^{3+}$  に対しては  $S_i = 5/2$  のスピンのベクトルと考えてよい。最後の項はゼーマンエネルギーを表わす。上の式を書き改めて、

$$H = J (\mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2 + \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3 + \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_1) + J' \mathcal{S}_2 \mathcal{S}_3 + J'' \mathcal{S}_3 \mathcal{S}_1 \\ + g \mu_B H (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \mathcal{S}_3) \quad (4-2)$$

とする。さらに

$$\text{第一項} = \frac{J}{2} (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \mathcal{S}_3)^2 + \text{const} \\ = \frac{J}{2} S(S+1) + \text{const.}$$

$$\text{第四項} = g \mu_B H \mathcal{S} = g \mu_B S^z H$$

と書直すことが出来る。但し、 $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \mathcal{S}_3$  である。 $\mathcal{S}$  は total spin と呼ばれるもので、 $\text{Cr}_3$ -クラスターでは  $\frac{1}{2} \leq S \leq \frac{9}{2}$   $\text{Fe}_3$  クラスターでは  $\frac{1}{2} \leq S \leq \frac{15}{2}$  である。第二、第三項は、クラスターの正三角形からのおれを表わすものと考えてよい。 $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  のクラスターは、いおれもほぼ正三角形であるから、 $J \gg J', J'' \approx 0$  である。従ってクラスターのエネルギー準位は total spin  $S$  とその磁場方向の成分  $S^z$  でほぼ決まる。基底状態では  $S = \frac{1}{2}$  である。従って、充分低い温度では  $\text{Cr}$  塩  $\text{Fe}$  塩共に、クラスター当り  $1 \mu_B$  の常磁性体として振舞う。

非磁性結晶中に孤立した  $\text{Fe}^{3+}$  を充分低い温度で大きい磁場を用いて磁化すると  $\langle S^z \rangle \approx -\frac{5}{2}$  で 内部磁場は  $550 \sim 575 \text{ kOe}$  であることは第3章で示した。スピントラスターを同様に磁化した場合、その中に含まれた  $\text{Fe}^{3+}$  はどのような内部磁場を示すだろうか？ 例えば  $\text{Fe}_3$  クラスターを磁化すると  $\langle S^z \rangle = \langle S_1^z \rangle + \langle S_2^z \rangle + \langle S_3^z \rangle = -\frac{1}{2}$  であり、僅か  $-\frac{1}{2}$  の成分を三個の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンで分担することになる。

仮にクラスターが正三角形であるとすると、 $\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle = \langle S_3^z \rangle = \frac{1}{3} \langle S^z \rangle = -\frac{1}{6}$  であって、そのときの内部磁場は約  $40 \text{ kOe}$  でしかない。

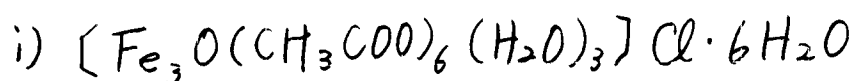
二等辺三角形の場合は 例えば  $\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle \neq \langle S_3^z \rangle$  であり、さらに対称性が低いときは  $\langle S_1^z \rangle \neq \langle S_2^z \rangle \neq \langle S_3^z \rangle$  であるが、とにかく  $\langle S^z \rangle = -\frac{1}{2}$  である。  $\langle S_i^z \rangle$  の各々の値を決定するのは 後でも述べるように  $J/J'$  である。

従って Mössbauer 効果を用いて何種類の内部磁場が現われるか、またその各々の大きさはどうかを知ることが出来れば、クラスターの

対称性や磁気相互作用を知るための直接的で有益な情報を得たことになる。 Mössbauer効果の特徴は「各々の」Feのスピンや磁場方向の成分を測定出来ることである。他の手段、例えば帯磁率は「total spin」の磁場方向成分を問題にするものであって クラスタ内の相互作用を詳しく知るためには 殆ど限度を越えた精度の測定を広い温度範囲で行なわなければならない。

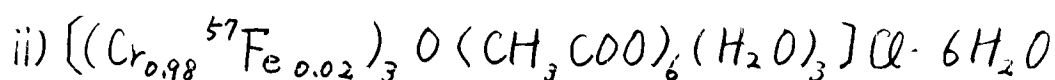
実験は、Fe塩と、Cr塩に2%  $^{57}\text{Fe}$  を入れたものについて行なった。前者では  $\text{Fe}_3$  クラスタを 後者では  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスタを研究の対象とする。FeはCr塩中でCrを代わりに置換し、Fe濃度が低いので  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスタの生成される確率が高い。

## ○試料の合成



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解し そこへ二倍毛

IL の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  を加え、濃硫酸を入れたフシケーター中に置いた。大きい黒赤色の結晶が得られた。<sup>27. Earnshaw</sup> 化学分析の結果は次の通りであった。Fe: 23.6 重量%, C: 19.4% H: 4.5%。計算値はそれぞれ、22.8%、19.6% 4.9% で、実験値と計算値はよく一致した。粉末X線回折像は、文献<sup>25,26)</sup>のものとよく一致した。



$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 98:2 の割合で含む水溶液にアンモニア水を加えて、 $(\text{Cr}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})(\text{OH})_3$  を得 80°C ~ 90°C に加熱した酢酸中に溶解させた。シロップ状になるまで濃縮した後 水を少量加え さらに過剰の塩化リチウムを加えて放置すると深緑色の大きい結晶が得られた。<sup>32)</sup> 塩化リチウムを加えた水から再結晶させた。X線回折像は、文献のものとはよく一致した。

## ・実験結果

### 1) Fe塩の帯磁率

Cr塩の帯磁率は、常温から 0.35 K の温度範囲の測定値が既に報告されている。基底状態は フラスター 当たり ほぼ  $1 \mu_B$  の磁気モーメントをもつものであることが確かめられている。Fe塩に関しては 80 K 以上のデータしかない。それによれば、 $g=2$ 、 $J=80 \sim 90$  K であるから、 $S \geq 3/2$  の励起状態は 120 K 以上基底状態より高いところにある。従って液体ヘリウム温度でデータを得れば基底状態の磁気モーメントを知ることが出来る。

基底状態のエネルギー準位を図12に示す。完全な正三角形であれば ( $J'=J''=0$ )、零磁場中では準位は四重に縮退している。対称性が低くなると、つまり  $J' > J''=0$  或いは  $J' \geq J'' > 0$  のときは、二重に縮退した二つの準位が生じる。図12の中の  $\Delta$  は  $3(J'^2 - J'J'' + J''^2)^{1/2}$  に等しい。注目すべき点は フラスターの対称性にかかわらず 帯磁率が Curie 則  $\chi_{mol}$



$= 0.375/T$  に従うことである。

実測値は図13に示した。4.2~1.3 K の範囲で、Curie-Weiss 則  $\chi_{mol} = 0.330 / (T + 0.12)$  に従う。Curie 定数 0.330 は計算値 0.375 より 12% 小さい。この理由は未だ明らかではない。Weiss 定数は小さくて 0.12 K である。クラスター間の相互作用は無視してよい。

## ii) Mössbauer 効果

Fe 塩と Cr(Fe) 塩のスペクトルを、それぞれ図14及び15に示した。零磁場中では両方の塩とも四重極分裂を示すのみである。室温で強度が非対称であるのは、原子の振動が等方的でないためであろう。<sup>33)</sup> 4.2 K での isomer shift (Fe に対して) と四重極分裂は Fe 塩ではそれぞれ 0.54 mm/sec 0.68 mm/sec Cr(Fe) 塩では、それぞれ 0.55 mm/sec 0.74 mm/sec であった。Fe は三種類の結晶学的に等価でない位置を占めるが、isomer shift と四重極分裂には殆ど差がなく、そのため線幅は余り太くなかった。

(4.2 Kでの半値幅は Fe 塩では  $0.6 \text{ mm/sec}$   
Cr(Fe)塩 では  $0.5 \text{ mm/sec}$ )。

液体ヘリウム温度で外部磁場をかけると、  
スペクトルに磁気分裂が現われた。核の位  
置での磁場の大きさは

$$|H_{\text{eff}}(i)| = |A \langle S_i^z \rangle / g_N \mu_N + H_{\text{ext}}| \quad (4-3)$$

である。  $H_{\text{eff}}$  は  $H_{\text{ext}}$  と同じ方向にあるはず  
で、これは実験でも確かめられた。  $A$  に最  
も普遍的な値を代入して<sup>13, 14)</sup>

$$|H_{\text{eff}}| = |220 \langle S_i^z \rangle + H_{\text{ext}}| \quad (4-4)$$

としておく。

実際に得たスペクトルはかなり複雑なも  
のであるから、解析するのは容易でない。  
第二章で述べた計算機を利用する方法で、出  
来るだけ似たスペクトルを再現することを試  
みた。外部磁場をかけることにより isomer  
shift と四重極分裂が変化することはないので、  
 $|H_{\text{eff}}|$  だけをパラメーターとした。図14の  
最下部に示したものは三種類の等強度のスペ

クトルから成っており、 $|H_{\text{eff}}|$  はそれぞれ  $210 \text{ kOe}$   $175 \text{ kOe}$   $80 \text{ kOe}$  である。このスペクトルは  $1.5 \text{ K}$ 、 $50 \text{ kOe}$  の磁場中で得たスペクトルをかなり良く再現している。 $4.2 \text{ K}$  のスペクトルは吸収線が分離していない。吸収の起こるエネルギー幅は  $1.5 \text{ K}$  のときと殆ど変わっていない。

$\text{Cr}(\text{Fe})$  塩の  $1.5 \text{ K}$   $50 \text{ kOe}$  の磁場中のスペクトルは  $\text{Fe}$  塩のものよりもおと単純で一種類であり  $|H_{\text{eff}}|$  は  $235 \pm 5 \text{ kOe}$  である。外部磁場を  $30 \text{ kOe}$  にしたときは、 $|H_{\text{eff}}| = 218 \text{ kOe}$  であった。 $4.2 \text{ K}$  まで温度を上げると、線幅が太くなり、中心部の吸収が強くなった。しかし、両端の吸収線の位置は殆ど変わらなかった。

## 。結果についての議論

### i) $\text{Fe}$ 塩

$1.5 \text{ K}$   $50 \text{ kOe}$  の条件中で核の感じる有効磁場の大きさは、ほぼ正確に決定することか

出来た。ここではその値を計算値と比較してみる。実験温度は充分低かったから、 $S = 1/2$  の状態のみを考えればよい。

$H_{eff(i)}$  は  $\langle S_i^z \rangle$  と式(4-4)によって結びつけられているので、 $H_{eff(i)}$  の温度と磁場への依存性を計算するためには、 $\langle S_i^z \rangle$  についての計算をすればよい。それにはまず、四つの準位のそれぞれの固有の  $\langle S_i^z \rangle$  を出しておく必要がある。表Ⅲにそれを示した。

考えられる幾つかの典型的な場合についての比較から始める。

#### (a) 正三角形モデル ( $J' = J'' = 0$ )

図12に示したように 外部磁場の働くときは二つの二重に縮退した準位が生じる。

1.5 K 50 kOe のとき、 $g\mu_B H \approx 6.7 K \gg 1.5 K$  だから、 $S^z = 1/2$  の二重項を占める確率が圧倒的でその場合は

$$\langle S_i^z \rangle = \langle S^z \rangle / 3 = -1/6 \quad (i=1, 2, 3)$$

である。式(4-4)を用いれば、 $H_{eff(i)} = +13 \text{ kOe}$  となる。つまり、現われる可きスペクトル

は一種類で、その内部磁場は  $13 \text{ kOe}$  のはずであるが、これは実験とは全く合わない。

(b) 二等辺三角形モデル I ( $J' > J'' = 0$ )

外部磁場があれば準位の縮退は完全に解ける。  $m=0$  (表Ⅲ)、 $\Delta = 3J'$  (四12) である。もし  $3J' \gg 1.5 \text{ K}$  であれば、準位 1 のみが占有されて、 $\langle S_1^z \rangle = -7/6$   $\langle S_2^z \rangle = \langle S_3^z \rangle = +1/3$  であるから、 $\text{Heff}(1) = -207 \text{ kOe}$   $\text{Heff}(2) = \text{Heff}(3) = +123 \text{ kOe}$  となる。  $3J' \lesssim 1.5 \text{ K}$  の場合には、今までに完全に無視してきたエネルギー項、例えば  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの結晶場分裂等が問題になる可能性があり、慎重を要する。準位 1 と 3 が混ざって  $\text{Heff}$  の計算がめんどうになる。とに角、準位 1 に対する値と、準位 3 に対する値の中間値をとるであろう。例えば、  
 $-207 \text{ kOe} < \text{Heff}(1) < +233 \text{ kOe}$

(c) 二等辺三角形モデル II ( $J' = J'' > 0$ )

$m=1$   $\Delta = 3J'$  である。  $3J' \gg 1.5 \text{ K}$  のと

きは、 $\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle = -2/3$   $\langle S_3^z \rangle = +5/6$  であるから、 $H_{\text{eff}}(1) = H_{\text{eff}}(2) = -97 \text{ kOe}$  として  $H_{\text{eff}}(3) = +233 \text{ kOe}$  である。  $3J' \approx 1.5 \text{ K}$  のときは、例えば  $-207 \text{ kOe} < H_{\text{eff}}(3) < +233 \text{ kOe}$  となる。

モデル I にしても II にしても、とに角二等辺三角形であれば、二つの異なった値の有効磁場をもつスペクトルが 2:1 の強度比で重なって観測されるはずである。実験とは合わない。

#### (d) 不等辺三角形モデル

二等辺三角形モデルを少しでもゆがめると、 $\langle S_1^z \rangle$ ,  $\langle S_2^z \rangle$ ,  $\langle S_3^z \rangle$  は互に大きく異なる値をもつようになる。その様子を図16に示した。実験から得た三つの有効磁場の値は、 $m = 0.25$  としたときの計算値とよく合う。  
 $m = 0.25$  のとき、 $\langle S_1^z \rangle = -1.14$   $\langle S_2^z \rangle = +0.53$   $\langle S_3^z \rangle = +0.11$  であり 従って  $H_{\text{eff}}(1) = -200 \text{ kOe}$ ,  $H_{\text{eff}}(2) = +166 \text{ kOe}$   $H_{\text{eff}}(3) = +74 \text{ kOe}$  である。

実験のスペクトルが計算によるものよりいさ  
 しかばやけていること（特に、内側にある吸  
 収線の起状の鈍いこと）の原因の主なものは、  
 クラスターによって、 $m$ の値に0.25からの小  
 さないろいろなずれがあることではないか、  
 と思う。「同形」のCr塩では、約210 Kで多分  
 水分子の秩序化を伴うであろう結晶転移が見  
 出されている。<sup>28, Sorai</sup>低温での構造解析はされて  
 いないからには、きり言えないが、転移によっ  
 て結晶の対称性が低くなり、結晶学的に等し  
 くない幾つかの種類のクラスターが生じるこ  
 とも考えられる。Fe塩にも同様のことがある  
 かも知れない。

FiggisとRobertsonがX線による構造解析  
 からCr塩のクラスターは正三角形であると発  
 表して以来、これまで決山の実験結果は、正  
 三角形モデル 或いは低温での結晶転移によ  
 るゆがみを考えて二等辺三角形モデルを用い  
 て解析されてきた。しかし実際のところは、  
 結晶空間群から考えて、常温ですら正三角形、

又は二等辺三角形である必要は全くない。  
同形といわれるFe塩のクラスターが不等辺三  
角形であるという事実は Crクラスターも不  
等辺のものではないか、という疑念を抱かせ  
るのに充分である。

## ii) $\text{Cr}(\text{Fe})$ 塩

$\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスター中には、一つの  $\text{Cr}-\text{Cr}$  相  
互作用 ( $J$ ) と二つの  $\text{Fe}-\text{Cr}$  相互作用 ( $J+J'$ ,  
 $J+J''$ ) がある。  $J$  は、純粋の  $\text{Cr}$  塩の帯磁率  
の解析によって得られた値  $30\text{K}$  に近いもので  
あろう。そして  $J'$  と  $J''$  は  $\text{Fe}_3$  クラスター  
におけるような相互作用間の微妙な差を表  
わすものではなく、 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 、 $\text{Cr}-\text{Fe}$  の二種類の相  
互作用の割合大きな差を示すものだから  $J' \approx J''$   
としてよからう。 total spin  $S$  の範囲は  $1/2 \sim 1/2$   
である。  $J'$  と  $J''$  の値によってエネルギー準  
位の並び方は様々である。しかし、実験を  
矛盾なく説明出来るのは  $J' \approx J'' > 0$  を仮定し  
た場合のみであった。このとき、即ち  $\text{Fe}-\text{Cr}$



相互作用の方がより強い反強磁性相互作用である場合は、total spin  $S = 1/2$  の二重項 (Kramers doublet) が基底状態となり、もう一つの  $S = 1/2$  の二重項は 図12 に示したように  $\Delta = (4J'^2 + J'J'' + 4J''^2)^{1/2}$  だけ上にある。だからもし  $J' \approx J'' \geq 5K$  であれば、この準位は  $4.2K$  以下では占有されないと考えてもよい。他の  $S \geq 3/2$  の準位は  $3/2 J \approx 45K$  以上のところにあるので、今は全く考えに入れなくてもよい。準位 1~4 に固有の  $\langle S_z^2 \rangle (= \langle S_{Fe}^2 \rangle)$  の値は表Ⅲに示してある。

$|H_{eff}|$  の実験値  $235 kOe$  ( $1.5K$   $50 kOe$ ) は、 $m=1$ 、かつ準位 1 のみが占められているとしたときの計算値  $+233 kOe$  ( $\langle S_z^2 \rangle = +5/6$ ) とよく合う。 $m$  を 1 からずらせていっても  $H_{eff}$  は大して変わらない。例えば  $m=0.6$  ならば  $H_{eff}$  は  $+228 kOe$  まで小さくなるにすぎない。

$4.2K$  では準位 2 もかなり占有されるようになる。 $\langle S_z^2 \rangle$  の熱平均値から  $H_{eff}$  を算出すると、 $4.2K$   $50 kOe$  では  $+171 kOe$   $4.2K$

30 kOe では  $+1/2$  kOe となる。従って、1.5 k で得られたような四本の吸収線からなる単純なスペクトル（但しもっと内側に何、て収縮している）が期待されるのであるが、実際には線形はずっと複雑でしかも両端の吸収線の位置は内部磁場の殆ど小さくなっていないことを示している。

これまでの議論では電子スピンの緩和時間が充分短かいため、核スピンの有効磁場中で Larmor 歳差運動をしている一周期の間に  $\langle S_z^2 \rangle$  は熱平均値をとり得るとした。しかし、スピンの緩和の早さを決める上で重要な要素であるクラスター間の相互作用が帯磁率の測定によれば非常に小さいことと、もう一つの重要なものである  $S^2 = \pm 1/2$  のエネルギー間隔が外部磁場によって大きく広げられていることから、緩和はかなり遅くなっているであろうと思われる。そして遂に緩和時間が Larmor 周期より充分長くなれば、各準位の固有の Heff をもつスペクトルが、Boltzmann

の比  $\exp(-\Delta'/kT)$  ( $\Delta'$  は各準位間のエネルギー差) の強さで重なって観測されるはずである。<sup>34)</sup>  
 実際に この現象は実験スペクトルにみられる (類似のことは第3章の実験でも観測された)。1.5K の単純なスペクトルは準位1のつくるものであり、だから 4.2K でも一番強く現われる。準位2に対する  $H_{eff}$  の計算値  $-133 \text{ kOe}$  ( $H_{ext} = 50 \text{ kOe}$ ) をもつスペクトルを、計算機を用いて描いたものは図15に示してある。同図の二つの計算スペクトルは、電子スピンの緩和が無限に長い場合にあってはまるものであり、短かくなると核の Larmor 周期と同程度になれば、吸収線の形は太くなり、位置もずれるであろう。実験で得たものは、その様なものが重なって出来たものである。緩和時間が、温度が上がるか、磁場が小さくなる程短くなることは、スペクトルから見とれる。零磁場中では緩和が非常に早くて、平均されて  $H_{eff} = 0$  となり、四重極分裂のみを示すスペクトルが現われる。

同様の議論はFe塩にもあてはまるであろう。それは、4.2Kで吸収の両端の位置が、1.5Kのときと殆ど変っていないことから考えられることである。しかし、スペクトルが非常に複雑なため、詳しい議論は差控える。

## 。結論

i) Fe塩は フラスター内の反強磁性相互作用により、4.2~13Kの範囲でほぼ $1\mu_B$ の磁気モーメント（クラスター当り）をもつ常磁性体であることを確かめた。

ii) 4.2K以下で大きい外部磁場を用いて、 $Fe_3$ クラスター、 $Cr_2Fe$ クラスターを磁化し、内部磁場を測定した。反強磁性クラスター中では、Fe（及びCr）は、正、或いは負のスピン磁場方向成分をもつことを基底状態の波動関数をつくることによって示し、計算値と実験値の比較から  $Fe_3$  クラスター内の三つの相互作用は互に等しくないこと、 $Cr_2Fe$  クラスターでは、Fe-Cr間の反強磁性相互作用の方が

Cr-Cr のものよりも強いことを示した。

iii)  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスターのスペクトルには、遅いスピン緩和の影響がはっきり見られた。

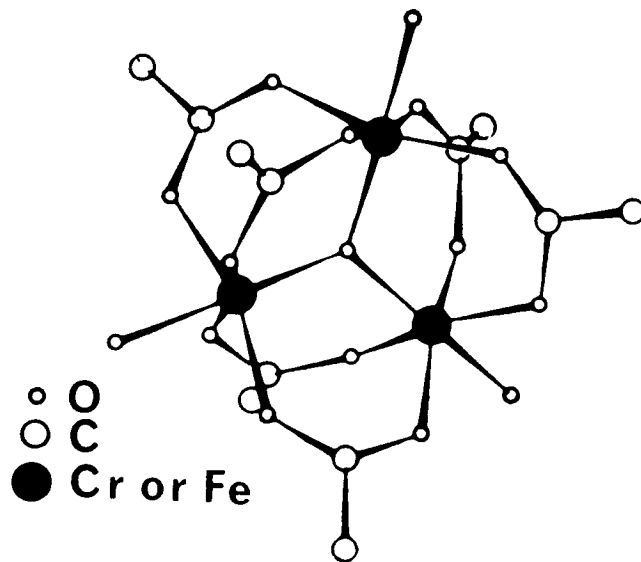


図 11 ·  $[M_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$  ( $M = Cr \text{ or } Fe$ ) の構造。 Figgis と Robertson<sup>25)</sup> による。 磁気相互作用は 中心の酸素イオンと 回りのカルボキシル基を経由作用する。



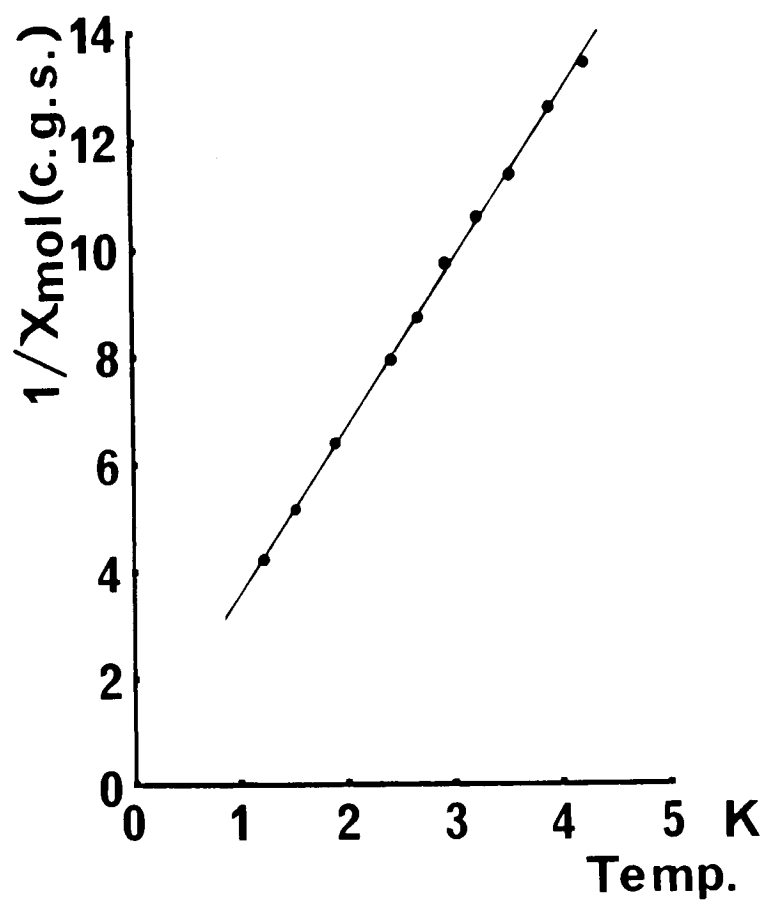


図 13 : Fe錯塩の帯磁率。



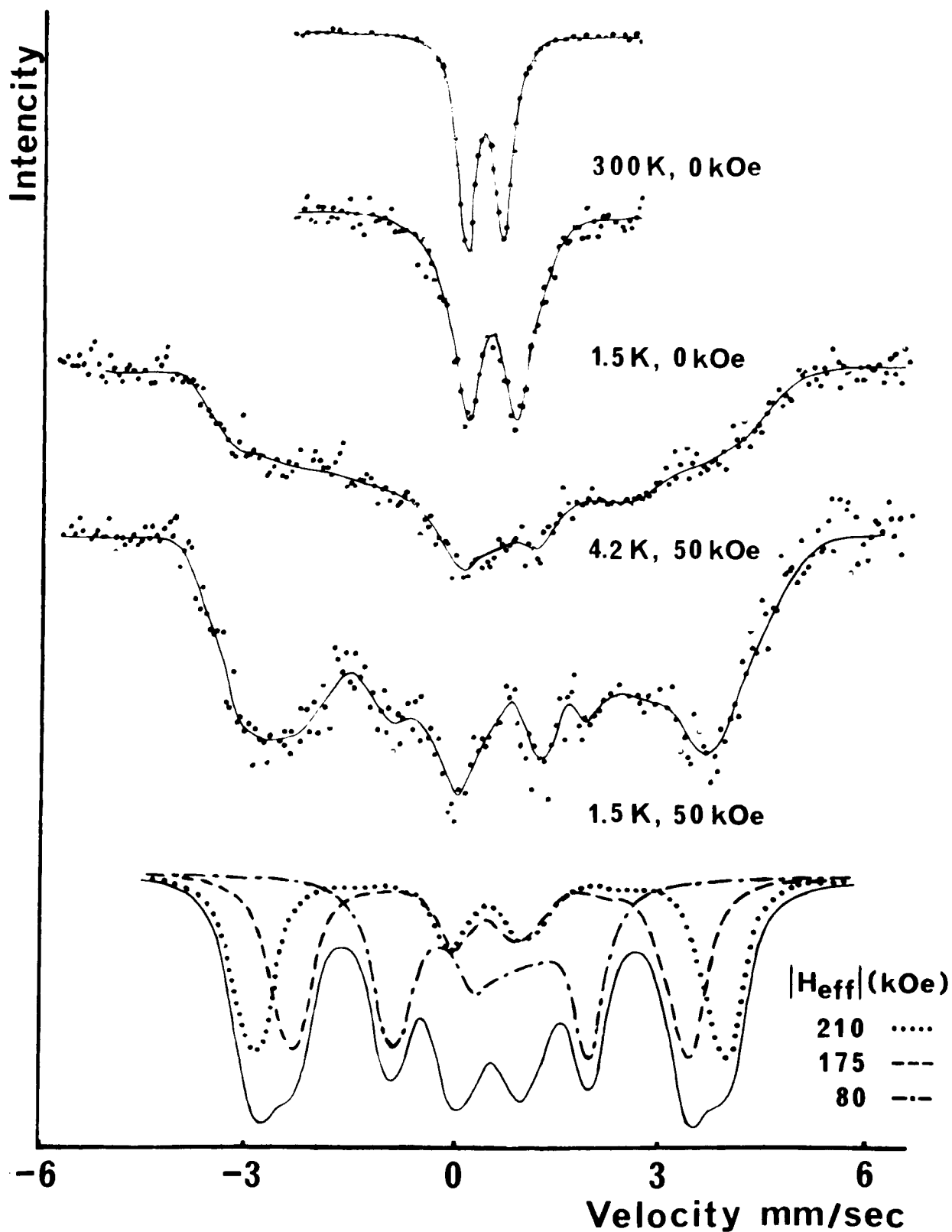


図14: Fe 57 の Mössbauer スペクトル。  
 一番下部にあるものは計算されたもの。

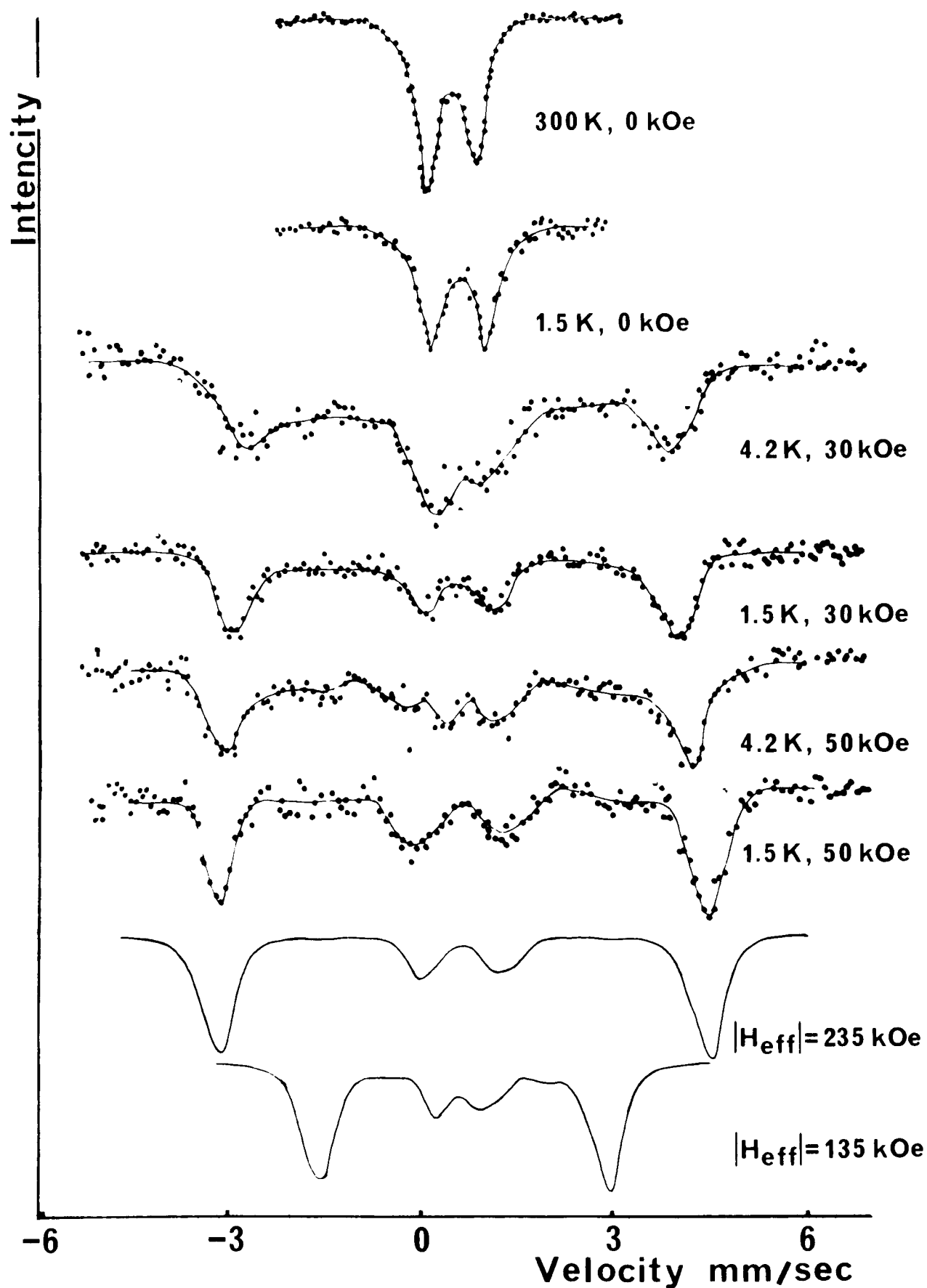


図15. Cr(Fe)塩の Mössbauer スペクトル。  
 下の二つは計算されたもの。

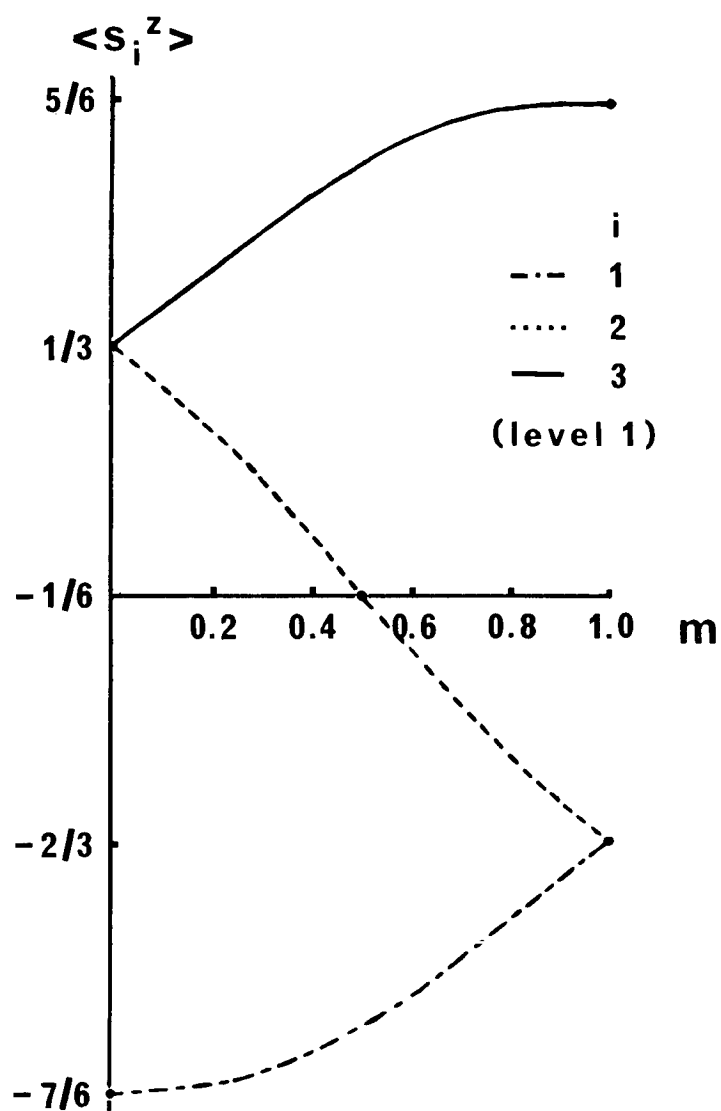


図16 : level 1 の  $\langle S_i^z \rangle$  の  $m$  に対する計算値

level no.	Fe-salt			Cr(Fe)-salt
	$\langle S_1^z \rangle$	$\langle S_2^z \rangle$	$\langle S_3^z \rangle$	$\langle S_3^z \rangle$
1	$-1/6 - (2 - m)/n_1$	$-1/6 + (1 - 2m)/n_1$	$-1/6 + (1 + m)/n_1$	$-1/6 + 3(1 + m)/n_2$
2	$1/6 + (2 - m)/n_1$	$1/6 - (1 - 2m)/n_1$	$1/6 - (1 + m)/n_1$	$1/6 - 3(1 + m)/n_2$
3	$-1/6 + (2 - m)/n_1$	$-1/6 - (1 - 2m)/n_1$	$-1/6 - (1 + m)/n_1$	$-1/6 - 3(1 + m)/n_2$
4	$1/6 - (2 - m)/n_1$	$1/6 + (1 - 2m)/n_1$	$1/6 + (1 + m)/n_1$	$1/6 + 3(1 + m)/n_2$

表Ⅲ 各準位に固有の  $\langle S_i^z \rangle$  の値。"level no" は

図 6 のものと対応する。

$$m = J''/J' \quad (0 \leq m \leq 1, J' > 0)$$

$$n_1 = 2(1 - m + m^2)^{1/2}, \quad n_2 = 2(4 + m + 4m^2)^{1/2}$$

## 文献

- 1) M. Takano, T. Shinjo and T. Takada : J Phys. Soc. Japan 30  
(1971) 1049.
- 2) R. Wang, W. F. Bradley and H. Steinfink · Acta  
cryst 18 (1965) 249
- 3) I. Shyoji : Prog. theor Phys 6 (1951) 306
- 4) K. Kano and S. Naya : 物性論研究 40 (1951) 4.
- 5) M. Kiyama and T. Takada · Bull chem. Soc. Japan  
45 (1972) 1923.
- 6) M. Takano, T. Shinjo, M. Kiyama and T. Takada : J. Phys.  
Soc. Japan
- 7) B. J. Evans ; Mössbauer Effect Methodology (Plenum,  
New York, 1968) Vol 4. p. 139
- 8) H. Abe et al, : J. Phys Soc. Japan 18 (1963) 1400
- 9) N. Yamamoto ; Bull Inst. Chem. Res Kyoto Univ. 46  
(1968) 275
- 10) C. E. Johnson ; J Phys C (Solid St. Phys.) 2 (1969)  
1996
- 11) R. E. Watson and A. J. Freeman ; Hypertfine Interactions  
(Academic, New York, 1967) p. 90.

- 12) A. Abragam and B Bleaney · Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Clarendon Press, Oxford, 1970) p. 440.
- 13) G. K. Wertheim and J. P. Remeika : Phys Letters 10 (1964) 14.  
L. E. Champbell and S. DeBenedetti : Phys. Rev. 167 (1968) 556.  
A. J Nozik and M Kaplan · J. chem Phys 49 (1968) 4141.  
H. H Wickman, M. P. Klein and D. A. Shirley : Phys. Rev. 152 (1966) 345
- 14) S. Geshwind · Hypertfine Interactions (Academic, 1967) p. 225.
- 15) P. W. Anderson : Phys. Rev. 86 (1952) 694
- 16) M. E. Lines : J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 101  
R. E. Walstedt, H. W. de Wijn and H. J. Guggenheim : Phys. Rev. Letters 25 (1970) 1119.  
J. H. P Colpa, E G Sieverts and R. H. van der Linde · Physica 51 (1971) 573
- 17) N. L. Huang, R. Orbach, E. Simanek, J Owen and D P. Taylor : Phys. Rev. 156 (1967) 383

- 18) E. Simanek, N. L. Huang and R. Orbach : J. appl. Phys. 38 (1967) 1073
- 19) J. Owen and D. P. Taylor : J. appl. Phys. 39 (1968) 791.
- 20) T. Matsuzawa, M. Takano, T. Shinjo and T. Takada : to be published in Bull. Inst chem Res. Kyoto Univ.
- 21) R. W. G. Wyckoff : Crystal Structures (Interscience, New York, 1964) 2nd ed, vol 1, p. 293.
- 22) U. König, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov and G. Chól. Solid State Commun 8 (1970) 759.
- 23) B. Boucher, R. Buhl and M. Perrin : phys. stat. solidi 40 (1970) 171.
- 24) F. van der Woude and G. A. Sawatzky : Phys. Rev B4 (1971) 3159
- 25) B. N. Figgis and G. B. Robertson : Nature 205 (1965) 694
- 26) S. C. Chang and G. A. Jeffrey : Acta cryst. B26 (1970) 673
- 27) L. A. Welo . Phil Mag (7) 6 (1928) 481 (Cr, Fe 塩)  
J. Wucher and H. M. Gijsman : Physica 20 (1954) 361 (Cr 塩)

- J. T. Schriempf and S. A. Friedberg : J. chem Phys.  
40 (1964) 296. (Cr 塩)
- A. Earnshaw, B. N. Figgis and J. Lewis : J. Chem  
 Soc. (A) (1966) 1656 (Cr, Fe 塩)
- 28) J. Wucher and J. D. Wasscher : Physica 20 (1954)  
 721 (Cr 塩)
- M. Norai, M. Tachiki, H. Suga and S. Seki : J. Phys.  
 Soc. Japan 30 (1971) 750 (Cr 塩)
- 29) R. Clad and J. Wucher : CR Acad. Sci Paris  
260 (1965) 4318 (Cr 塩)
- Yu. V Yablokov, V. A. Gaponenko and V. V Zelentsov  
 : Fiz tverdogo Tela 13 (1971) 1293 translation  
 : Soviet Phys. - Solid State 13 (1971) 1081 (Cr 塩)
- 30) K. Kambe . J. Phys Soc. Japan 5 (1950) 48.
- 31) A. Abragam, J. Horowitz and J. Yvon J. Phys.  
 Radium 13 (1952). 489.
- 32) R. Weiland and E. Gussman : Ber. 42 (1909) 3881
- 33) S. V Karayagin : Dokl. Akad Nauk SSSR 148 (1963)  
 1102. translation : Soviet Phys-Dokl 148 (1963) 110.
- 34) H. H. Wickman : Mössbauer Effect Methodology (Plenum,  
 New York, 1966) Vol. 2, p 39.